

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ГОУ ВПО «УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра химии древесины и технологии ЦБП

А.Р. Минакова  
А.В. Вураско  
А.К. Жвирблите

# **ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Методические указания и контрольные задания  
для самостоятельной работы  
студентов заочной формы обучения  
инженерно-экологического факультета  
по специальности 240100 «Химическая технология и  
биотехнология»

Екатеринбург  
2011

Печатается по рекомендации методической комиссии ИЭФ.  
Протокол № 2 от 27 сентября 2010 г.

Рецензент – канд. хим. наук доцент Н.Н. Гулемина

Редактор А.Л. Ленская  
Оператор компьютерной верстки Г.И. Романова

---

Подписано в печать 18.04.11		Поз. 71
Плоская печать	Формат 60x84 1/16	Тираж 50 экз.
Заказ №	Печ. л. 1,39	Цена 7 руб. 64 коп.

---

Редакционно-издательский отдел УГЛТУ  
Отдел оперативной полиграфии УГЛТУ

## ВВЕДЕНИЕ

Методические указания по дисциплине «Химия растительного сырья» предназначены для студентов заочной формы обучения по специальности 240100 и преследуют цель упорядочить и облегчить самостоятельную работу студентов при изучении данной дисциплины.

В методических указаниях приведены краткое содержание разделов рабочей программы дисциплины, которые подлежат детальному изучению по указанной ниже специальной литературе (*основной и дополнительной*), контрольные вопросы и задания для выполнения курсовых работ.

При самостоятельном изучении разделов дисциплины студентам заочной формы обучения рекомендуется руководствоваться следующими указаниями:

- прежде чем приступить к изучению дисциплины, необходимо составить календарный план, предусматривающий сроки изучения теоретического курса по разделам предлагаемой программы и подготовки **контрольных** или **курсовых** работ;
- рекомендуемый материал следует изучать в порядке очередности разделов программы, где указано, на какие главы, разделы и вопросы соответствующих учебников следует обратить внимание.

Древесина является сложным химическим комплексом, состоящим из целого ряда компонентов, основные из которых являются высокомолекулярными соединениями. Так, например, целлюлоза, составляющая примерно около половины древесины, представляет собой наиболее распространенное природное высокомолекулярное соединение.

Высокомолекулярными соединениями являются и другие основные компоненты – лигнин и гемицеллюлозы. Поэтому для того, чтобы понять химические свойства отдельных веществ, входящих в состав древесины, необходимо ознакомиться со строением и свойствами высокомолекулярных соединений.

Изучаемый курс разбит на следующие разделы:

- 1) «Химия древесины»;
- 2) «Химия целлюлозы».

Раздел «Химия древесины» знакомит с общими сведениями о древесине, ее химическим составом, физическими свойствами, анатомическим и морфологическим строением, а также с отдельными компонентами, входящими в ее состав.

Поскольку при химической переработке древесины основное значение имеет целлюлоза, изучение химии последней выделено в отдельный раздел.

Для выполнения **контрольных** или **курсовых** работ предлагается 10 вариантов заданий. Каждый вариант контрольной работы включает 8 вопросов, охватывающих материал соответствующих разделов. Студент должен выполнить тот вариант, номер которого соответствует последней цифре номера зачетной книжки. Ответы на вопросы **контрольной** работы должны быть конкретными, краткими, изложены своими словами и обязательно проиллюстрированы полными структурными формулами и уравнениями; каждому приведенному химическому соединению должно быть дано его название. Дословное переписывание текстов из книг и учебных пособий недопустимо. В процессе изложения ответов на вопросы необходимо проставлять ссылки на литературу, а в конце законченной контрольной работы указать перечень учебной и научно-технической литературы, использованной при выполнении данной работы в соответствии с порядком ее упоминания в тексте.

В конце методических указаний приведен пример задания для выполнения **курсовой** работы.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ УЧЕБНАЯ И МЕТОДИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА

### Учебная литература

#### *ОСНОВНАЯ*

1. Ковернинский И.Н. Комплексная химическая переработка древесины: уч. для вузов / И.Н. Ковернинский, В.И. Комаров, С.И. Третьяков, Н.И. Богданович, О.М. Соколов, Н.А. Тумакова, Л.И. Селянина, Е.В. Дьякова. – 3-е изд., испр. и доп. Архангельск, 2006, 374 с.

2. Азаров В.И. Практикум по химии древесины и синтетических полимеров / В.И. Азаров, В.А. Винославская, Г.Н. Кононов. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2006, 249 с.

3. Азаров В.И. Химия древесины и синтетических полимеров: уч. для вузов / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская – СПб.: «Лань», 2010, 624 с.

#### *дополнительная*

1. Никитин В.М. Химия древесины и целлюлозы: уч. для вузов / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. – М.: Лесн. пром., 1979, 368 с.

2. Леонович А.А. Химия древесины и полимеров: уч. для вузов / А.А. Леонович, А.В. Оболенская. – М.: Лесн. пром., 1988, 152 с.

3. Оболенская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М.: 1991, 320 с.

4. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: уч. для вузов / В.В. Киреев, М.: Высшая школа, 1992, 511 с.

5. Балакин В.М. Основы физико–химии синтетических полимеров. Учебное пособие / Т.С.Выдрина В.М. Балакин. – Екатеринбург: УЛТИ, 1994, 73 с.

#### Методическая литература

1. Жданов Н.Ф. Химия и физика ВМС. Методические указания к лабораторным работам / Н.Ф. Жданов, А.К. Жвирблите. – Екатеринбург: УЛТИ, 1991, 27 с.

2. Жвирблите А.К. Диагностические признаки древесных волокон. Методические указания к лабораторным работам / А.К. Жвирблите, Л.Н. Шарыпова. – Екатеринбург: УЛТИ, 1987, 15 с.

3. Жвирблите А.К. Анализ древесины и целлюлозы. Методические указания / А.К. Жвирблите, Н.Ф. Жданов, С.Г. Антоненкова, Е.И Соколова. – Екатеринбург: УЛТИ, 1993.

4. Жвирблите А.К. Контрольные вопросы для самостоятельной подготовки к лабораторным работам. Методические указания / А.К. Жвирблите, Гулемина Н.Н. – Екатеринбург: УЛТИ, 1996.

## 1. ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ

### 1.1. Строение древесины

Древесина представляет собой сложный химический и анатомический комплекс, примерно на 99 % состоящий из органических веществ углеводного и ароматического характера. Основную массу углеводов составляют полисахариды (целлюлоза и гемицеллюлозы), ароматическая часть представлена полимерами фенольной природы (лигнин). Содержание ароматических и углеводных веществ зависит от породы древесины. Остальную органическую часть древесины составляют экстрактивные вещества (смолы, жиры, воски, танины, красители и т.д.), содержание которых для древесных пород колеблется от 2 до 4 %.

Химический состав древесины рассматривается в соответствующем разделе изучаемого курса. Для успешного усвоения этого материала необходимо повторить разделы из курса органической химии, рассматривающие строение и свойства некоторых компонентов, входящих в состав древесины. Так, следует остановиться на строении и свойствах веществ, входящих в состав углеводного комплекса древесины: моносахаридах (глюкоза, фруктоза, манноза, галактоза, ксилоза, арабиноза), полисахаридах (целлюлоза, крахмал, гемицеллюлозы), урсонных кислотах. Следует также повторить разделы, рассматривающие строение и свойства ароматических соединений (лигнин), многоатомных фенолов и фенолоспиртов. Помимо материала указанных разделов, необходимо также ознакомиться со строением смолных кислот и танинов.

Рассматривая древесину как сложный анатомический комплекс, необходимо изучить отличительные особенности элементов хвойной древесины (трахеиды, паренхима) и лиственной древесины (сосуды, либриформы, паренхима) и роль каждого из них в жизнедеятельности дерева.

Вопросу тонкого строения клеточных стенок придают особое значение, так как без знания микроструктуры волокна невозможно иметь представление о химизме процессов, происходящих с компонентами древесины при ее переработке. Исследованиями показано, что клеточные оболочки состоят из первичной  $P$  и вторичной  $S$  стенок. Вторичная стенка, в свою очередь, состоит из трех слоев: наружного  $S_1$ , среднего  $S_2$  (самого объемного) и внутреннего  $S_3$ . Первичные стенки двух соседних клеток соединяются друг с другом с помощью межклеточного вещества, или срединной пластинки  $M$ . Эти слои клеточных оболочек имеют различный химический состав, меняющийся по мере углубления внутрь клеточной оболочки. Поэтому необходимо изучить распределение отдельных химических компонентов древесины в разных слоях клеточных стенок и запомнить их примерный количественный состав, обратив внимание на процесс накопления и отложения лигнина в клеточных стенках.

Микроскопическими исследованиями при больших увеличениях установлены слоистость (концентрическое строение) и спиральная полосатость клеточных оболочек. Последняя обусловлена существованием во всех слоях целлюлозных микрофибрилл, идущих по спирали в клеточной стенке волокна. Расположение микрофибрилл в слоях клеточной стенки различно. В первичной стенке микрофибриллы образуют сетчатую систему, во вторичной стенке они располагаются спиралевидно. Спиральная структура клеточных оболочек увеличивает их механическую прочность.

При проработке раздела о строении клеточных оболочек древесины следует отметить существование капиллярных пространств в клеточной стенке (гетерокапиллярная система), остановиться на особенностях целлюлозного волокна при его дальнейшей переработке (отбелке, размоле, химической переработке целлюлозы и т.д.), изучить физические методы исследования волокон (метод изучения двойного лучепреломления, микроскопия и электронная микроскопия, рентгенография и др.). Далее необходимо перейти к изучению надмолекулярной структуры целлюлозы.

В настоящее время большинство исследователей придерживаются теории кристаллического строения целлюлозы (современная мицеллярная теория). Согласно этой теории целлюлозные микрофибриллы состоят из чередующихся кристаллических участков (мицелл) и аморфных участков. Ознакомившись с исследованиями в отношении строения целлюлозных микрофибрилл, студент должен перейти к построению модели элементарной кристаллической ячейки целлюлозы, хорошо представляя ее форму, размеры и расположение в ней молекул целлюлозы.

## 1.2. Физические свойства древесины

В данной теме изучаются такие свойства древесины, как влажность, плотность, объемная масса, электропроводность, теплопроводность, теплоемкость, тепловое расширение, а также температура горения и теплотворная способность.

Влажность древесины оказывает существенное влияние на ее физические и механические свойства, а также на процессы химической переработки древесины. Так, известно, что влажность и пористость древесины оказывают влияние на процесс варки целлюлозы и ее свойства. Впитывающая способность древесины зависит от физической структуры древесины, содержания смолы и влаги в древесине. Из практики целлюлозно-бумажного производства известно, что, чем быстрее и полнее происходит пропитка древесины варочной кислотой, тем легче протекает варка и выше качество получаемой целлюлозы. Поэтому следует обратить внимание на взаимодействие древесины с водой, на сорбционные свойства целлюлозы, а также на роль водородных связей при взаимодействии целлюлозы с водой.

Необходимо различать понятия «свободная» и «гигроскопическая» влага с подразделением последней на адсорбционную влагу, связывающуюся за счет водородных связей, и влагу, связывающуюся за счет капиллярной конденсации. При этом следует обратить внимание на процесс набухания, прочность связывания гигроскопической влаги, а также познакомиться с процессом сушки древесины и влиянием гистерезиса при сушке.

Истинная плотность самого вещества древесины является постоянной величиной, а плотность древесины зависит от породы, пористости, влажности, возраста, местонахождения дерева и т.д. Объемная масса оказывает влияние на переработку древесины и зависит от пористости, содержания воды, процента ранней древесины, а также от ее смолистости. При сухой перегонке древесины помимо указанных свойств имеют значение теплотворная способность и температура горения древесины.

## 1.3. Гемицеллюлозы

Гемицеллюлозы – это легкогидролизуемая углеводная часть древесины. Их содержание в древесине колеблется от 17 до 43 %, причем в лиственной древесине их содержится в 1,5 раза больше, чем в хвойной.

В состав гемицеллюлоз входят полимерные углеводы – полисахариды с пятью и шестью углеродными атомами в каждом элементарном звене. При гидролизе эти полисахариды дают пентозы (*D*-ксилозу и арабинозу) и гексозы (*D*-маннозу, *D*-галактозу и *D*-глюкозу), а также урсонные кислоты. Ранее считалось, что в древесине содержатся однородные полисахариды: пентозаны (ксилан и арабинан) с общей формулой  $(C_5H_8O_4)_n$  и гексозаны (маннан и галактан) с общей формулой  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . В дальнейшем было

показано, что гемицеллюлозы в древесине представляют собой смешанные (комбинированные) полисахариды, состоящие из остатков различных моносахаридов, соединенных гликозидными связями в различных положениях в зависимости от природы полисахарида.

Состав гемицеллюлоз лиственной и хвойной древесины различен. Первые в основном состоят из ксиланов, вторые имеют более сложный состав.

Для правильного написания структурных формул полисахаридов, следует повторить разделы органической химии, посвященные строению моносахаридов, а также понятиям "асимметрический углеродный атом" и "оптическая активность органических соединений". При этом студент должен усвоить разницу между *D*- и *L*-рядами моносахаридов и уметь объяснить различие в конфигурации, исходя из строения оптических изомеров простейшего оксиальдегида (глицеринового). Следует также помнить, что моносахариды могут существовать в двух таутомерных формах: альдегидной (открытой) и циклической (закрытой). Последняя форма представляет собой внутримолекулярный полуацеталь, образующийся за счет внутримолекулярной группировки, в результате которой из кислорода альдегидной группы образуется полуацетальный (гликозидный) гидроксил, который по своим свойствам отличается от других спиртовых гидроксильных групп (например, участвует в образовании гликозидов). Необходимо повторить понятия: полуацетали, ацетали, гликозидный гидроксил. Наличие закрытой таутомерной формы приводит к существованию двух мономеров каждого *D*- или *L*-моносахарида, а именно,  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы. Следует усвоить разницу между этими формами и научиться писать и строить формулы полисахаридов в структурном виде.

В гидролизатах гемицеллюлоз наряду с указанными выше моносахаридами находятся уроновые кислоты, на строении и свойствах которых следует остановиться. Эти кислоты либо связаны с другими гемицеллюлозами (глюкуроновая кислота с ксиланом), либо входят в состав пектиновых веществ (полигалактуронозная кислота).

Гемицеллюлозы проявляют различную устойчивость к действию разбавленных кислот. Основная их масса сравнительно легко гидролизуется и переходит в раствор. Другая же часть гемицеллюлоз трудно гидролизуется и, следовательно, трудно извлекается из древесины. Поэтому в технических целлюлозах всегда содержится некоторое количество прочно связанных гемицеллюлоз, ориентированных вместе с целлюлозой. Эта часть гемицеллюлоз называется целлюлозанами. Студент должен ясно представлять себе причины различной гидролизуемости гемицеллюлоз и уметь объяснять это различие в свойствах, связывая их со строением целлюлозного волокна.

Студент должен проработать разделы в рекомендуемой литературе, посвященные всему углеводному комплексу древесины – холоцеллюлозе, ознакомившись при этом с методами ее выделения и практическим значе-



нием. Только после этого следует приступить к рассмотрению отдельных представителей гемицеллюлоз – гексозанов и пентозанов. Из гексозанов в древесине найдены глюкоманнан, галактоглюкоманнан, арабиногалактан. Эти полисахариды при гидролизе в качестве основного моносахарида дают соответственно *D*-маннозу или *D*-галактозу. Гексозаны в хвойных породах древесины содержатся в больших количествах, и их состав более разнообразен по сравнению с составом в лиственных породах. Если в лиственных породах присутствует в небольшом количестве глюкоманнан, то в хвойных наряду с этим полисахаридом присутствует галактоглюкоманнан и арабиногалактан.

Строение гексозанов обуславливается конфигурацией простейших сахаров, входящих в состав этих полисахаридов. Молекула глюкоманнана состоит из повторяющихся звеньев ангидро- $\beta$ -*D*-маннопиранозы, а также ангидро- $\beta$ -*D*-глюкопиранозы, соединенных в полимерные цепи с помощью гликозидных связей 1 – 4. Соотношение маннозы и глюкозы в глюкоманнанах колеблется от 1:1 до 4:1.

Глюкоманнаны некоторых хвойных пород могут иметь боковые ответвления в виде звеньев *D*-галактозы, которые присоединены к шестому положению единиц маннозы. Другим распространенным гексозаном в древесине является арабиногалактан. Этот полисахарид построен из звеньев ангидро- $\beta$ -*L*-галактопиранозы, а также ангидро- $\beta$ -*D*-арабинофуранозы в соотношении 6:1. Молекулы арабиногалактана сильно разветвлены. Главная цепь состоит из звеньев галактозы, связанных между собой в положении 1-3. Эта цепь имеет ответвления, состоящие из звеньев галактозы и арабинозы, присоединенных к шестому положению основного звена галактозы.

Из пентозанов наиболее распространены ксиланы, дающие при гидролизе в качестве основного моносахарида *D*-ксилозу. Главная цепь ксилана построена из звеньев ангидро- $\beta$ -*D*-ксилопиранозы, связанных между собой  $\beta$ -гликозидной связью в положении 1-4. К звеньям ксилозы в положении 2 или 3 с помощью  $\alpha$ -гликозидной связи присоединены остатки 4-*O*-метил-*D*-глюкуроновой кислоты. В качестве боковых ответвлений ксиланы хвойных пород могут содержать остатки  $\alpha$ -*L*-арабинофуранозы.

Ксиланы лиственных и хвойных пород несколько отличаются по составу. В лиственных породах присутствует 4-*O*-метилглюкуроноксилан, в хвойных 4-*O*-метилглюкуроноарабиноксилан и 4-*O*-метилглюкуроноксилан.

Следует ознакомиться с особенностями строения и свойствами перечисленных представителей гексозанов и пентозанов, а также с методами их определения.

Пектиновые вещества тоже нужно изучить в этом разделе. Они представляют комплекс углеводов кислого характера, в основе которых лежат преимущественно цепи метилированной  $\alpha$ -*D*-галактуроновой кислоты.

## 1.4. Лигнин

В этой теме рассматриваются один из основных химических компонентов древесины – лигнин и вопросы, связанные с делигнификацией растительных материалов.

Лигнин представляет собой комплекс полимерных ароматических веществ, близких по строению и являющихся производными фенилпропана. Студент должен четко знать строение структурных единиц хвойного и лиственного лигнинов.

Особое внимание следует обратить на связь лигнина с другими компонентами древесины, в частности с углеводами. Существуют две теории о природе этой связи: чисто механическая и химическая. Последней в настоящее время придерживаются большинство исследователей. Необходимо рассмотреть выдвигаемые различными авторами гипотезы существования того или иного вида связи (связь типа бензилового эфира, простого или сложного, фенилгликозидная, полуацетальная).

Лигнин легко подвергается изменениям при его выделении: до сих пор не найден способ, с помощью которого лигнин можно было бы выделить в том виде, в каком он существует в природе. Существующие методы выделения лигнина из древесины можно разделить на две группы:

- 1) основанные на переводе углеводной части в раствор и получении лигнина в виде нерастворенного остатка;
- 2) основанные на растворении лигнина с последующим осаждением его из полученных растворов.

На практике для количественного определения лигнина пользуются концентрированными минеральными кислотами: серной, соляной или их смесями. Выделенный таким образом лигнин загрязнен примесями осмоления углеводов. Для более мягкого выделения лигнина разработаны методы, основанные на обработке древесины медноаммиачным раствором, периодатом натрия, органическими растворителями (спиртом, фенолдиоксаном и др.). Однако эти методы выделения лигнина не являются количественными. Особое внимание следует обратить на выделение природных лигнинов (лигнина Браунса, энзиматически выделяемых лигнинов), т. е. лигнинов, близких к природному, и наиболее близкого к природному лигнину механического размола (лигнина Бьеркмана). Следует также ознакомиться с техническими лигнинами (сульфатным, гидролизным, лигносульфоновыми кислотами) и способами их выделения и использования.

При изучении физических свойств лигнина особое внимание следует обратить на данные спектроскопических исследований лигнина. После этого необходимо проработать главу о функциональных группах лигнина, усвоение которой поможет лучше понять главы, посвященные химическим реакциям и строению лигнина.

Ароматический характер лигнина в настоящее время можно считать доказанным. Это показано изучением продуктов окисления, гидрирования и разложения его металлическим натрием в жидком аммиаке, исследованиями ультрафиолетовых и инфракрасных спектров поглощения лигнина. В лигнинный комплекс, помимо ароматических ядер, входят метоксильные, гидроксильные, карбонильные, карбоксильные группы. Необходимо ознакомиться с этими группами и методами их определения.

Одним из основных вопросов в химии лигнина является установление характера связи между фенилпропановыми единицами лигнина.

В настоящее время считают, что структурные единицы в макромолекуле лигнина связаны между собой простыми эфирными и углерод–углеродными связями. В первую (основную) входит около 2/3 фенилпропановых единиц, эта связь находится в  $\beta$ -положении к ароматическому кольцу (примерно 30 % фенилпропановых единиц лигнина).

Углерод–углеродные связи могут быть между  $\beta$ -углеродным атомом боковой цепочки одной фенилпропановой единицы и пятым атомом углерода ароматического кольца другой единицы (в виде открытой структуры или в виде фенилкумарановой структуры), а также между боковыми цепями в ( $\beta$ – $\beta$ ) - структурах пинорезинола. Обнаружено небольшое количество дифенильных структур, т. е. существует углерод–углеродная связь между ароматическими кольцами фенилпропановых единиц лигнина. Наличие различных типов связей между фенилпропановыми единицами лигнина указывает на сложность его строения.

Определенных закономерностей в расположении простых эфирных и углерод–углеродных связей, вероятно, не существует. Поэтому мы можем говорить не о формуле лигнина, а только о предположительных схемах его строения с произвольным чередованием структурных единиц.

При изучении этого раздела следует понять особенности химического поведения и основные химические реакции лигнина, имеющие либо теоретическое значение (применяются при изучении строения лигнина), либо применяющиеся на практике. Из таких реакций следует проработать реакции окисления, взаимодействия с хлором и азотной кислотой, действие на лигнин фенолов, гидролитическую деструкцию лигнина под действием водных растворов, минеральных кислот и органических растворителей в присутствии кислот, а также реакции конденсации лигнинов под влиянием кислот и щелочей.

Особое значение имеют химические реакции лигнина, протекающие во время варочных процессов (делигнификации древесины). Прорабатывая эту тему, студент должен получить представление о сущности процессов, разобрать химизм основных способов делигнификации сульфитной и сульфатной варок.

При сульфитной варке основными реакциями лигнина являются сульфирование, гидролитическая деструкция и конденсация. Сульфирова-

ние протекает с участием активных групп лигнина ( $z$ ,  $x$ ,  $B$  и  $B'$ ) и является конкурирующим с реакцией конденсации.

При изучении химии сульфатной варки необходимо уяснить разницу между натронным и сульфатным способами варки, усвоить преимущества последнего, а также существование конкурирующих процессов при варке – деструкции лигнина и его конденсации. Затем необходимо рассмотреть действие едкого натра на лигнин и роль сернистого натрия и его химические реакции при сульфатной варке. Необходимо также разобрать поведение полисахаридов при сульфитной и сульфатной варках.

### **1.5. Экстрактивные вещества**

Данный раздел посвящен краткому ознакомлению с экстрактивными веществами, имеющими практическое значение в процессе химической переработки древесины, с их классификацией и методами определения и извлечения из древесины.

### **1.6. Термическое разложение древесины**

В заключение изучения данного раздела следует остановиться на термическом разложении древесины. Этой теме в химии древесины следует уделить внимание студентам, специализирующимся в области лесохимии. Необходимо ознакомиться с основными продуктами термического разложения древесины, а также с химизмом процесса термического разложения основных компонентов древесины – целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина.

## **2. ХИМИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

### **2.1. Целлюлоза как природный полимер**

Целлюлоза является главной составной частью клеточных оболочек высших растений. В древесине хвойных и лиственных пород она в среднем составляет 40 – 50 %. При изучении данного раздела необходимо ознакомиться со строением молекулы целлюлозы, с ее химическими и физико-химическими свойствами.

Свойства целлюлозы определяются особенностями ее строения. Она представляет собой высокомолекулярное соединение, один конец макромолекулы которого имеет альдегидную (редуцирующую), первичные и вторичные гидроксильные группы. Определением количества этих групп (медного числа) часто пользуются для характеристики технических целлюлоз. Они определяют способность целлюлозы участвовать в целом ряде реакций, например в реакциях окисления и этерификации. Наличие в молекуле целлюлозы гликозидных связей является причиной низкой устойчивости целлюлозы к действию гидролизующих реагентов – слабоконцен-

трированных кислот. Особенности строения целлюлозы объясняют способность ее растворяться в концентрированных солевых и медноаммиачном растворах, а также способность к набуханию в растворах щелочей.

Поскольку целлюлоза является высокомолекулярным соединением, свойства ее во многом зависят от молекулярной массы (степени полимеризации), определение которой является очень важным критерием качества целлюлозы. Целлюлоза, как и все высокомолекулярные соединения, является полидисперсным веществом, т.е. гетерогенным в отношении содержания частиц неодинаковой молекулярной массы. Поэтому все методы определения молекулярной массы дают средние величины. Молекулярная неоднородность целлюлозы влияет на ее реакционную способность, степень набухания, растворимость и т. д.

На практике целлюлозу из древесины получают в основном двумя способами – сульфитным и сульфатным. Однако этими способами невозможно выделить целлюлозу в чистом виде. Она всегда содержит примеси (лигнин, пентозаны, маннан, смолы и жиры). Таким образом, техническая целлюлоза не является «чистой» целлюлозой, и для выяснения ее чистоты обычно определяют содержание имеющихся в ней примесей. Важной характеристикой технических целлюлоз, особенно целлюлоз для химической переработки, является также содержание в них  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - целлюлозы.

Следует отметить, что в отличие от целлюлозы, предназначенной для получения бумаги, к целлюлозам, направленным на химическую переработку, предъявляются особые требования. Чтобы определить пригодность этих целлюлоз для изготовления вискозного волокна, ацетатного шелка, пленок и т. п., помимо указанных выше качественных показателей, используют и ряд других характеристик (средняя степень полимеризации, медное число, набухание, реакционная способность и т. п.).

## **2.2. Действие щелочей и других оснований на целлюлозу**

При действии щелочей (16 – 18 %-ной концентрации) на целлюлозу ее волокна укорачиваются в длину и сильно набухают в поперечном направлении. Процесс обработки волокон концентрированной щелочью называется мерсеризацией, а обработанная щелочью целлюлоза – алкалицеллюлозой, или щелочной целлюлозой.

Исследованиями показано, что при действии растворов щелочей на целлюлозу происходят структурные изменения целлюлозы, физико-химические и химические процессы. Структурные превращения приводят к изменению кристаллической решетки, к переходу целлюлозы I в целлюлозу II, а физико-химические процессы сопровождаются интенсивным набуханием волокна и даже частичным растворением низкомолекулярных фракций целлюлозы.

В результате химических реакций образуется новое соединение – щелочная целлюлоза. Рентгенограмма такой целлюлозы будет отличаться от рентгенограммы исходной целлюлозы. Работы Фивега впервые показали зависимость состава щелочной целлюлозы от концентрации щелочи (кривая Фивега). Существуют две точки зрения на характер химического соединения целлюлозы со щелочью: образуется либо молекулярное соединение, либо алкоголят. Механизм этого взаимодействия является важным для понимания процессов, протекающих при химической переработке целлюлозы (например, получение ксантогенатов и простых эфиров).

Существуют различные теории, объясняющие набухание: гидратационная теория и теория осмотического набухания.

Растворяющее воздействие на целлюлозу также оказывают медноаммиачный раствор, купроэтилендиамин, кадмийэтилендиамин, железовиннонатриевый комплекс и др.).

### 2.3. Гидратцеллюлоза

Содержание этой темы знакомит со структурной модификацией целлюлозы – гидратцеллюлозой. Под гидратцеллюлозой понимают набухшую, но химически неизмененную целлюлозу. Гидратцеллюлоза обладает такой же вращательной способностью в медноаммиачном растворе, как и обычная целлюлоза, что доказывает их химическую идентичность. От исходной целлюлозы гидратцеллюлоза отличается наличием кристаллической решетки. Природная целлюлоза называется целлюлозой I, а гидратцеллюлоза – целлюлозой II. Студент должен представлять различия этих модификаций.

Гидратцеллюлоза и исходная целлюлоза отличаются друг от друга по свойствам. Так, реакционная способность гидратцеллюлозы значительно выше, чем у обычной целлюлозы: она, например, легче гидролизуеться и выделяет сложные и простые эфиры и т. п. Редуцирующая способность гидратцеллюлозы ниже, чем у исходной целлюлозы, так как в процессе ее получения (например, путем мерсеризации) низкомолекулярные фракции целлюлозы растворяются и количество концевых альдегидных групп, определяющих редуцирующую способность, становится меньше, чем у исходной целлюлозы.

Гидратцеллюлозу можно получить, в основном, двумя методами: путем набухания в полярных жидкостях, например, путем мерсеризации (обработки 16–18 %-ной щелочью) целлюлозы с последующей отмывкой щелочи или путем высаживания из раствора (из медноаммиачного раствора, ксантогената и др.). Существует также метод получения гидратцеллюлозы без воздействия химических реагентов – путем механического размола. Этот способ представляет особый интерес, так как он указывает на возможность перехода природной целлюлозы в гидратцеллюлозу без химических обработок.

## **2.4. Гидролиз целлюлозы. Гидроцеллюлоза**

При действии водных растворов кислот на целлюлозу она подвергается гидролизу, который сопровождается разрывом гликозидных связей и понижением степени полимеризации целлюлозы.

Скорость гидролиза целлюлозы не является постоянной: сначала гидролиз идёт очень быстро, затем скорость его замедляется. Разные исследователи объясняют это явление особенностями надмолекулярной структуры или наличием в молекуле целлюлозы слабых связей.

Гидролиз концентрированными и разбавленными кислотами идет при различных условиях с получением разных продуктов.

Гидролиз концентрированными кислотами протекает при комнатной температуре и в гомогенной среде, а разбавленными – при повышенных температурах и давлении в гетерогенной среде. Рассматривая гидролиз разбавленными кислотами, учитывают природу катализаторов гидролиза и состав получаемых при этом продуктов. Поскольку гидролиз концентрированными кислотами протекает в условиях недостатка воды, он проходит не до конца, останавливаясь на промежуточной стадии. В связи с этим существуют понятия реверсии и инверсии сахаров при гидролизе.

Изучая данный раздел, нужно теоретически освоить методы промышленного гидролиза растительного сырья и использование продуктов гидролиза.

## **2.5. Окисление целлюлозы. Оксицеллюлоза**

Окисление целлюлозы – одна из главных её химических реакций, имеющая большое практическое значение, она сопровождается введением новых функциональных групп (альдегидных, карбоксильных) в молекулу целлюлозы, приводящих к появлению новых свойств.

В результате окисления целлюлозы наблюдается понижение ее степени полимеризации. Процесс окисления целлюлозы протекает в несколько стадий, причем его можно довести до образования простейших моно- и дикарбоновых оксикислот. Поскольку в макромолекуле целлюлозы имеются первичные и вторичные спиртовые гидроксилы, а на конце каждой молекулы у первого углеродного атома – альдегидная группа, окисление целлюлозы может идти в нескольких направлениях. Большинство окислителей окисляет одновременно несколько групп, однако имеются окислители, действующие специфически на отдельные группы (избирательное окисление). В настоящее время известны три реакции избирательного окисления. Первая – окисление альдегидной группы у первого углеродного атома концевой звена (окислители  $\text{HClO}_2$  и  $\text{ClO}_2$ ). Вторая – окисление вторичных спиртовых групп до карбоксильных групп (окислитель  $\text{NO}_2$  или  $\text{N}_2\text{O}_4$ ). Третья – окисление гидроксильных групп с разрывом связи  $\text{C}_2\text{-C}_3$  (окислитель  $\text{HIO}_4$ ).

С точки зрения кристаллического строения целлюлозы окисление может протекать как в гомогенной, так и в гетерогенной средах. Окислительные реакции играют важную роль в технологических процессах получения и переработки целлюлозы: отбелка целлюлозы и окисление ее кислородом в щелочной среде.

Прорабатывая данную тему, студент должен получить представление об оксицеллюлозе, ее свойствах и ознакомиться с продуктами глубокого окислительного распада. Оксицеллюлозу можно получить с частичной или полной потерей ее волокнистой структуры, она обладает высокой редуцирующей способностью (значительными медными числами), повышенной растворимостью в щелочи и т. п.

Необходимо учесть изменение свойств целлюлозы при ее окислении, познакомиться с методами определения карбонильных и карбоксильных групп целлюлозы и оксицеллюлозы.

Как известно, окисление сопровождается деструкцией целлюлозы. Однако целлюлоза может окисляться не только при действии окислителей, но и подвергаться фотохимической деструкции. Это особый вид деструкции целлюлозы, происходящей под действием света и усиливающейся в присутствии воздуха.

## **2.6. Сложные эфиры целлюлозы и минеральных кислот**

Из сложных эфиров целлюлозы и минеральных кислот промышленное значение имеют ксантогенаты целлюлозы. Ксантогенат целлюлозы – полупродукт, из которого получают вискозный шелк и вискозную пленку (целлофан). Ксантогенаты получают обработкой щелочной целлюлозы сероуглеродом. Исходным материалом обычно служит белёная облагороженная целлюлоза, которая подвергается мерсеризации, отжиму от щелочи с последующим ксантогенированием измельченной целлюлозы (после ее предсозревания). Полученный ксантогенат растворяют в щелочи, при этом образуется вискоза, которая идет на прядение. Студент должен кратко ознакомиться с процессом получения вискозного волокна.

При изучении этого вопроса следует обратить внимание на требования, предъявляемые к вискозной целлюлозе, и на химизм процессов, происходящих на отдельных стадиях технологического производства. Необходимо остановиться на процессах получения щелочной целлюлозы, ее предсозревания, ксантогенирования и созревания вискозы. Поступающая в производство вискозная целлюлоза обычно имеет высокую степень полимеризации, что затрудняет фильтрацию вискозы. Поэтому применяют искусственное понижение степени полимеризации путем выдерживания щелочной целлюлозы на воздухе (предсозревание). При созревании вискозы происходит постепенный медленный гидролиз с отщеплением сероуглерода и едкого натра, что уменьшает степень замещения ксантогената и



увеличивает вязкость вязкого раствора. Поэтому очень важно выбрать момент формирования (прядение) вязкого волокна, что достигается вытяжкой волокна.

Помимо ксантогенатов практическое значение имеют азотнокислые эфиры целлюлозы (нитраты). Нитрование целлюлозы обычно проводят смесями азотной кислоты с другими веществами, которые являются водоотнимающими средствами (серная кислота, фосфорный ангидрид, фосфорная кислота, уксусный ангидрид), так как нитрование сопровождается выделением воды. Существуют факторы, влияющие на процесс нитрования (содержание воды в нитрирующей смеси, соотношение между азотной и серной кислотами, модуль ванны, температура и продолжительность реакции). В зависимости от перечисленных факторов образуются продукты с различным содержанием азота: коллоксилин и пироксилин.

Здесь же необходимо остановиться на побочных реакциях, протекающих при нитровании целлюлозы, и на значении процесса стабилизации при получении нитроцеллюлозы.

## **2.7. Сложные эфиры целлюлозы и органических кислот**

Представителями этой группы являются эфиры целлюлозы и уксусной кислоты (ацетаты), которые в настоящее время широко используются для получения искусственного волокна, пленок и т. д. Ацетилование обычно проводят уксусным ангидридом в присутствии катализаторов (серной, хлорной кислот). В состав ацетилирующей смеси входят также ледяная уксусная кислота или метиленхлорид, разбавляющие смесь, способствующие набуханию целлюлозы и растворяющие полученную ацетилцеллюлозу.

Ацетилование проводят как в гомогенной, так и в гетерогенной средах. В первом случае в состав ацетилирующей смеси входит разбавитель (ледяная уксусная кислота, метилметиленхлорид, дихлорэтан), который растворяет ацетилцеллюлозу. При ацетилировании в гетерогенной среде прибавляемый разбавитель не растворяет ацетилцеллюлозу, и продукт ацетилирования сохраняет форму волокна.

Ознакомившись со способами ацетилирования, следует проработать вопросы, связанные со свойствами ацетатов и их применением. Необходимо остановиться на преимуществах ацетатов перед нитратами.

Ранее для получения искусственного шелка, пленок, лаков использовали вторичный ацетат. Ацетатный шелк из него получали по методу сухого прядения. В настоящее время предпочтение отдают производству триацетатного волокна, которое обладает существенными преимуществами перед волокном из вторичного ацетата.

В этом же разделе студент должен проработать также темы, посвященные эфирам целлюлозы и других органических кислот, в том числе

эфирам муравьиной, пропионовой и масляной кислот, сложным эфирам целлюлозы и высших жирных кислот, а также ознакомиться со смешанными сложными эфирами (ацетобутиратами).

## **2.8. Простые эфиры целлюлозы**

Простые эфиры целлюлозы в настоящее время имеют существенное практическое значение вследствие их устойчивости к действию химических реагентов, малогорючести, водостойкости. Наиболее широко применяется этилцеллюлоза, из которой получают пластмассы, пленки, лаки. Из других простых эфиров следует остановиться на метилцеллюлозе, карбоксиметилцеллюлозе, оксиэтилцеллюлозе, а также на бензилцеллюлозе и цианоэтилцеллюлозе. Здесь необходимо обратить особое внимание на карбоксиметилцеллюлозу, натриевая соль которой используется в бумажной промышленности (для проклейки бумаги и картона).

## **2.9. Модификации целлюлозы**

В настоящее время уделяется большое внимание модификации свойств природных и синтетических полимеров. В этой теме следует раскрыть основные направления модификаций свойств целлюлозы (термостойкость и устойчивость против действия микроорганизмов, получение несминающихся и гидрофобных тканей и т. д.). Улучшение свойств целлюлозы в нужном направлении открывает перспективные возможности использования целлюлозы как природного полимера.

## **КОНТРОЛЬНЫЕ РАБОТЫ**

### **Вариант 1**

1. Основные анатомические элементы лиственной и хвойной древесины и их практическое значение при получении технической целлюлозы.
2. Гемилцеллюлозы древесины. Общие понятия, классификация, строение.
3. Общие понятия о лигнине и его структурных единицах. Строение боковой цепочки.
4. Современные представления о характере связей между структурными единицами лигнина.
5. Действие на лигнин галоидов. Окисление лигнина.
6. Химические реакции, протекающие при сульфитной варке.
7. Термическое разложение основных компонентов древесины.

## **Вариант 2**

1. Микроскопическое строение древесины. Рост древесины и процесс одревеснения.
2. Характеристика гемицеллюлоз и их химическое строение.
3. Что такое лигнин? Структурные единицы хвойного и лиственного лигнина. Краткий обзор функциональных групп лигнина.
4. Способы выделения лигнина путем перевода его в раствор с последующим осаждением.
5. Современные представления о строении лигнина.
6. Сплавление лигнина со щелочью по Фрейденбергу.
7. Химизм натронной и сульфатной варок целлюлозы.

## **Вариант 3**

1. Клеточные стенки древесины и их тонкое строение.
2. Пентозаны, гексозаны и уроновые кислоты древесины. Их строение.
3. Структурные единицы лигнина, его цветные реакции. Природа связи лигнина с углеводами.
4. Технические лигнины (гидролизный, щелочной) и лигносульфонические кислоты и их значение.
5. Основные типы связей и структур в макромолекулах лигнина.
6. Разложение лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке.
7. Понятие об активных группах лигнина ( $x$ ,  $z$ ,  $B$ ) и их поведении при сульфатной варке целлюлозы.

## **Вариант 4**

1. Строение клеточных стенок. Распределение отдельных компонентов в разных слоях клеточных стенок.
2. Гемицеллюлозы древесины. Их строение.
3. Что такое лигнин? Его структурные единицы. Функциональные группы лигнина.
4. Типы связей между структурными единицами лигнина; типы структур, входящие в его макромолекулы.
5. Гидролитическая деструкция лигнина и деструкция под действием органических растворителей.
6. Химические реакции лигнина, протекающие при сульфатной варке.
7. Действие щелочей на целлюлозу и гемицеллюлозы.

## **Вариант 5**

1. Основные анатомические элементы лиственной и хвойной древесины. Их практическое значение при техническом получении целлюлозы.
2. Химическое строение гемицеллюлоз древесины.

3. Понятие о лигнине и его структурных единицах. Ароматическая природа лигнина, его функциональные группы.

4. Получение технических лигнинов (гидролизного, щелочного) и лигносульфоновых кислот.

5. Современные представления о характере связей между структурными единицами лигнина.

6. Действие на лигнин хлора; окисление лигнина.

7. Химизм натронной и сульфатной варок целлюлозы.

### **Вариант 6**

1. Строение клеточных стенок. Распределение отдельных компонентов в разных слоях клеточных стенок.

2. Пентозаны, гексозаны, их строение. Определение этих компонентов в древесине.

3. Общие понятия о лигнине. Лигнификация древесины. Природа связи лигнина с углеводами.

4. Выделение лигнина путем перевода углеводов в раствор.

5. Основные типы связей и структур в макромолекулах лигнина.

6. Действие на лигнин фенолов. Реакции сшивания цепей (реакции конденсации).

7. Реакции сульфирования, гидролитической деструкции при сульфитной варке. Поведение полисахаридов.

### **Вариант 7**

1. Микроскопическое строение древесины.

2. Гемицеллюлозы древесины. Общие понятия, классификация, строение.

3. Структурные единицы лигнина, его функциональные группы. Природа связи лигнина с углеводами.

4. Типы связей между структурными единицами лигнина, типы структур, входящих в его макромолекулы.

5. Сплавление лигнина со щелочью по Фрейденбергу.

6. Химизм натронной и сульфатной варок целлюлозы.

7. Химизм термического разложения основных компонентов древесины.

### **Вариант 8**

1. Клеточные стенки древесины и их тонкое строение. Одревеснение клеточных стенок.

2. Химическое строение гемицеллюлоз древесины.

3. Лигнин как природное полимерное вещество. Структурные единицы хвойного и лиственного лигнинов.

4. Основные типы связи и структур в макромолекуле лигнина.

5. Разложение лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке.
6. Реакции сульфирования, гидролитической деструкции и конденсации лигнина при сульфитной варке.
7. Термическое разложение лигнина.

### **Вариант 9**

1. Микроскопическое строение древесины. Рост древесины и процесс одревеснения.
2. Характеристика гемицеллюлоз и их химическое строение.
3. Что такое лигнин? Краткий обзор функциональных групп лигнина.
4. Современные представления о характере связи между структурными единицами лигнина.
5. Действие на лигнин галоидов и азотной кислоты.
6. Поведение основных структур лигнина при натронной и сульфатных варках.
7. Термическое разложение целлюлозы.

### **Вариант 10**

1. Клеточные стенки древесины и их тонкое строение. Одревеснение клеточных стенок.
2. Классификация гемицеллюлоз древесины. Их химическое строение.
3. Лигнин как природное полимерное вещество. Структурные единицы лигнина. Строение боковой цепочки.
4. Основные типы связей и структур в макромолекулах лигнина.
5. Действие на лигнин галоидов. Окисление лигнина.
6. Химические реакции, протекающие при сульфитной варке.
7. Термическое разложение основных компонентов древесины.

## **КУРСОВЫЕ РАБОТЫ**

### **Вариант 1**

Химия и технология производства сульфатной целлюлозы высокого выхода.

### **Вариант 2**

Микробиологический синтез белка. Общая технологическая схема получения кормовых дрожжей.

### **Вариант 3**

Состав, строение и использование экстрактивных веществ древесины лиственных пород.

### **Вариант 4**

Получение фурфурола. Кинетика образования и выход фурфурола из различных видов пентозансодержащего сырья.

### **Вариант 5**

Технология производства простых эфиров целлюлозы и применение их в производстве бумаги и картона.

### **Вариант 6**

Экстрактивные вещества древесной зелени и использование их для получения эфирных масел и препаратов на их основе.

### **Вариант 7**

Химия и технология бисульфитной варки целлюлозы.

### **Вариант 8**

Производство жесткой сульфитной целлюлозы на магниевом основании.

### **Вариант 9**

Производство целлюлозы азотнокислым способом.

### **Вариант 10**

Состав, строение и использование экстрактивных веществ древесины лиственных пород.

Для облегчения сбора материала при выполнении курсовой работы в Приложении приведен пример структуры содержания работы.

**ГОУ ВПО «УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»**

Кафедра химии древесины и технологии целлюлозно-бумажных  
производств

**ЗАДАНИЕ**

на курсовую работу по дисциплине **«Химия растительного сырья»**  
студенту 4-го курса Иванову И.И.

1. Тема курсовой работы: «Влияние катализатора на механизм химических реакций с основными компонентами древесины при щелочной делигнификации древесины»
2. Срок сдачи курсовой работы <....> 20... г.
3. Состав работы Курсовая работа состоит из пояснительной записки объемом 30 – 40 страниц и графической части
4. Содержание пояснительной записки
  1. Введение.
  2. Химизм изучаемых процессов (реакции), свойства используемых материалов.
  3. Экологические проблемы конкретной технологии.
  4. Список использованных источников.
5. Перечень графического материала Графическая часть включает схему технологического процесса и выполняется в произвольном масштабе, но с соблюдением габаритных размеров оборудования и с выполнением в соответствии с общепринятыми условными обозначениями.
6. Дата выдачи задания <....> 20... г.

Руководитель: доцент кафедры ХД и ТЦБП канд. техн. наук. Минакова А.Р.

Задание принял к исполнению студент ... .



А.Р. Минакова  
А.В. Вураско  
А.К. Жвирблите

# **ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Екатеринбург  
2011